

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 411 149 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
21.04.2004 Patentblatt 2004/17

(51) Int Cl.7: **C23G 1/32, C23F 1/44,**
F01D 5/00

(21) Anmeldenummer: **02023394.6**

(22) Anmeldetag: **18.10.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder:
• **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT**
80333 München (DE)
• **OT Oberflächentechnik GmbH & Co. KG**
19061 Schwerin (DE)

(72) Erfinder:
• **Cox, Nigel-Philip**
10119 Berlin (DE)

• **Reiche, Ralph**
13465 Berlin (DE)
• **Ott, Michael, Dr.**
45478 Muelheim a.d. Ruhr (DE)
• **Zimmer, Ronald**
90587 Obermichelbach (DE)

(74) Vertreter: **Berg, Peter, Dipl.-Ing. et al**
European Patent Attorney,
Siemens AG,
Postfach 22 16 34
80506 München (DE)

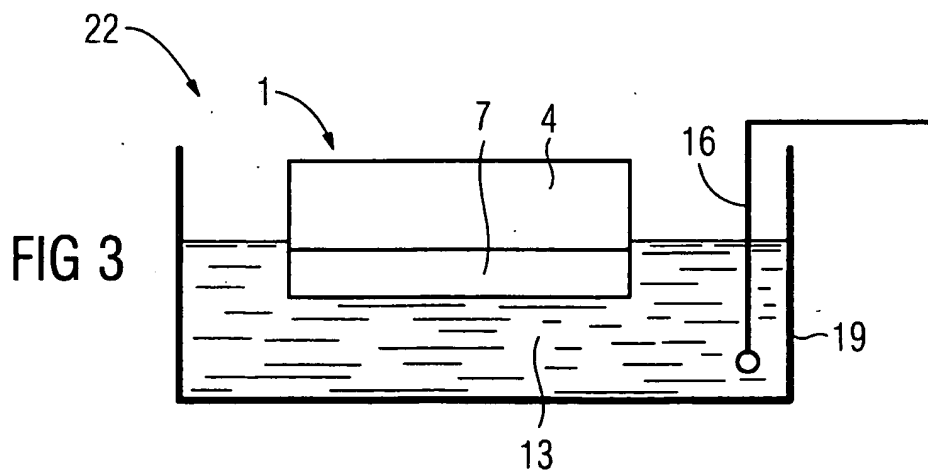
(54) **Verfahren zum Entfernen eines Schichtbereichs eines Bauteils**

(57) Verfahren zum Entfernen eines Schichtbereichs eines Bauteils, insbesondere eines Turbinenbauteils.

Verfahren zum Entfernen eines Schichtbereichs eines Bauteils nach dem Stand der Technik (Stripping) führen zu schlechten Ergebnissen, da ein Abtrag bei-

spielsweise ungleichmäßig erfolgt. Außerdem sind die bekannten Verfahren zeitintensiv.

Ein erfindungsgemäßes Verfahren zum Entfernen eines Schichtbereichs eines Bauteils beinhaltet, dass die zu entfernenden Schichtbereiche zuerst mit einem Salzbad und dann mit Säure behandelt werden.



EP 1 411 149 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung eines Schichtbereichs eines Bauteils.

[0002] In heutigen modernen Energieerzeugungsanlagen, wie z. B. Gasturbinenanlagen, spielt der Wirkungsgrad eine wichtige Rolle, weil dadurch die Kosten für den Betrieb der Gasturbinenanlagen reduziert werden können.

[0003] Die Möglichkeit, den Wirkungsgrad zu erhöhen und damit die Betriebskosten zu reduzieren besteht darin, Einlasstemperaturen eines Verbrennungsgases innerhalb einer Gasturbine zu erhöhen.

[0004] Aus diesem Grund wurden keramische Wärmedämmschichten entwickelt, die auf thermisch belasteten Bauteilen, beispielsweise aus Superlegierungen, aufgebracht werden, die alleine den hohen Einlasstemperaturen auf Dauer nicht mehr standhalten könnten.

[0005] Die keramische Wärmedämmschicht bietet den Vorteil einer hohen Temperaturresistenz aufgrund ihrer keramischen Eigenschaften und das metallische Substrat den Vorteil der guten mechanischen Eigenschaften in diesem Verbund- oder Schichtsystem. Typischerweise ist zwischen dem Substrat in der keramischen Wärmedämmschicht eine Haftvermittlungsschicht mit der Zusammensetzung MCrAlY (Hauptbestandteile) aufgebracht, wobei M bedeutet, dass ein Metall aus der Gruppe Nickel, Chrom oder Eisen verwendet wird.

[0006] Die Zusammensetzung dieser MCrAlY-Schichten kann variieren, jedoch unterliegen alle MCrAlY-Schichten trotz der aufliegenden Keramikschrift einer Korrosion durch Oxidation, Sulfidation oder anderen chemischen und/oder mechanischen Angriffen.

[0007] Die MCrAlY-Schicht degradiert dabei häufig in einem stärkeren Maße als das metallische Substrat (bspw. Ni-, Co basierte Superlegierung), d.h. dass die Lebensdauer des Verbundsystems aus Substrat und Schicht bestimmt wird durch die Lebensdauer der MCrAlY-Schicht.

Die MCrAlY-Schicht ist nach längerem Einsatz nur noch bedingt funktionstüchtig, hingegen kann das Substrat noch voll funktionstüchtig sein.

[0008] Es besteht also der Bedarf, die im Einsatz degradierten Bauteile, beispielsweise Turbinenlaufschaufeln oder -leitschaufeln oder Brennkammerteile, aufzuarbeiten, wobei die korrodierten Schichten oder Zonen der MCrAlY-Schicht oder des Substrats abgetragen werden müssen, um eventuell neue MCrAlY-Schichten oder andere Schutzschichten und/oder wiederum eine Wärmedämmschicht aufzubringen. Die Verwendung von vorhandenen, benutzten Substraten führt zu einer Kostenreduzierung beim Betrieb von Gasturbinenanlagen.

[0009] Dabei muss beachtet werden, dass das Design der Turbinenschaufel und der Leitschaufel nicht verändert wird, das heißt, dass ein gleichmäßiger Oberflächenabtrag vom Material erfolgt. Weiterhin dürfen

keine Korrosionsprodukte zurückbleiben, die bei einer Neubeschichtung mit einer MCrAlY-Schicht und/oder einer anderen Schutzschicht und/oder einer keramischen Wärmedämmschicht eine Fehlerquelle bilden oder zu einer schlechten Haftung dieser Schichten führen würden.

[0010] Die EP 759 098 B1 zeigt ein Verfahren zur Reinigung von Turbinenschaufelblättern, bei dem Kaliumhydroxid verwendet wird.

[0011] Ebenso ist es Stand der Technik, korrodierte Schichten durch Säurestrippen zu entfernen, wie es aus der US-PS 5,944,909 bekannt ist.

Die bekannten Verfahren führen oft zu keinem oder zu einem ungleichmäßigen Abtrag und sind auch sehr zeitintensiv.

[0012] Es ist daher Aufgabe der Erfindung, dieses Problem zu überwinden.

[0013] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem vor einer Säurebehandlung eine Behandlung des Bauteils in einem Salzbad erfolgt.

[0014] Weitere vorteilhafte Verfahrensschritte sind in den Unteransprüchen aufgelistet.

[0015] Es zeigen

Figur 1 ein Bauteil,

Figur 2 ein Schichtsystem,

Figur 3 eine Vorrichtung, um das erfindungsgemäße Verfahren durchzuführen, und

Figur 4 ein mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandeltes Bauteil.

[0016] Figur 1 zeigt ein Bauteil 1, das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden soll.

[0017] Das Bauteil 1, das bspw. aus Metall oder einer Metalllegierung besteht, weist einen Oberflächenbereich 10 auf, der bspw. durch Korrosion, Oxidation oder in sonstiger Art und Weise degradiert ist und entfernt werden soll.

Der Oberflächenbereich 10 besteht bspw. aus einem Oxid, das bei hohen Temperaturen entstanden ist.

[0018] Ebenso können auch nicht degradierte Bereiche durch das erfindungsgemäße Verfahren entfernt werden.

[0019] Figur 2 zeigt ein weiteres Bauteil 1, das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden kann.

[0020] Das Bauteil 1 besteht aus einem Substrat 4 (z. B. Nickel-, Kobalt-basierte Superlegierung) und einer Schicht 7 (z. B. MCrAlY), die degradiert ist und mit dem erfindungsgemäßen Verfahren entfernt werden soll.

Ebenso kann auch das Substrat 4 degradiert sein, wobei die degradierten Bereiche des Substrats 4 dann bspw. ebenfalls mit entfernt werden.

[0021] Bspw. in einem ersten Verfahrensschritt kann durch grobes mechanisches Vorreinigen, wie z.B. Sandstrahlen oder Strömungsschleifen ein erster Abtrag der zu entfernenden Schichtbereiche 7, 10 und/oder auch einer keramischen Wärmedämmschicht, die

über der Schicht 7 angeordnet ist, erfolgen.

Die Behandlung mit Sandstrahlen und/oder Strömungsschleifen kann auch zwischen oder nach den einzelnen Salz- und Säurebehandlungen oder am Ende erfolgen.

[0022] Dann erfolgt eine Behandlung des Bauteils 1, insbesondere der zu entfernenden Schichtbereiche 7, 10 in einem flüssigen Salzbad (Schmelze), in das zumindest die Bereiche 7, 10 des Bauteils 1 eingetaucht werden.

Unter dem Begriff Salze werden bspw. u.a. Verbindungen aus Metall (Metallion) und Säurerest (Säure weniger ein Wasserstoffion) also bspw. NaHCO_3 , Na_2CO_3 , CaCO_3 .. und/oder Basenrest verstanden.

Die Verwendung einer solchen Verbindung für das Salzbad setzt voraus, dass es zu einem chemischen Angriff des Salzes auf das Bauteil 1 kommt.

[0023] Es kann auch das gesamte Bauteil 1, eventuell mit einer Maskierung versehen, in das Salzbad eingetaucht werden.

[0024] Das Salzbad besteht beispielsweise aus Natriumhydroxid (NaOH) oder Kaliumhydroxid (KOH) (also bspw. ein Schmelzbad, d.h. flüssig bei höheren Temperaturen als Raumtemperatur). Beide Salze können auch zusammen verwendet werden und weisen dann insbesondere ein Mischungsverhältnis von 50 zu 50 Volumenprozent auf.

Weitere Salzbad sind denkbar.

[0025] Ebenso kann bspw. auch Natriumoxid (Na_2O) obigen Salzen als Sauerstofflieferant hinzugefügt werden, das den chemischen Angriff auf die zu entfernenden Bereiche verstärkt.

Weitere Sauerstofflieferanten sind denkbar, wie z.B. eine Sauerstoffzufuhr, Oxide oder Metalloxide.

[0026] Es können auch Behandlungen des Bauteils 1 in verschiedenen Salzbadern hintereinander vorgenommen werden.

[0027] Beispielsweise nach einer, bspw. nach jeder, Behandlung im Salzbad erfolgt eine Wässerung und/oder Trocknung.

Hierbei werden bspw. die Temperaturunterschiede zwischen Salzbad und dem Wässerungsmedium für einen Thermoschock verwendet, der den zu entfernenden Schichtbereich durch Rissbildung mechanisch schwächt.

[0028] Nach der zumindest einen Salzbadbehandlung erfolgt eine Säurebehandlung in einem zumindest ersten Säurebad, das aus einer Säure oder einem Säuregemisch besteht.

[0029] Dabei wird in einem ersten Schritt eine Säurebehandlung beispielsweise mit Salpetersäure HNO_3 und/oder Schwefelsäure H_2SO_4 durchgeführt.

Weitere Säuren (z.B. schweflige, sapeltrige Säure, Kohlensäure, Flußsäure,....) und/oder Säuregemische sind denkbar und sind auf das jeweilige Salzbad abgestimmt.

[0030] Nach einer möglichen weiteren Wässerung und Trocknung erfolgt bspw. noch eine zumindest einmalige Behandlung mit Salzsäure HCl als zweites Säure-

bad.

Weitere Säuren für das eventuelle zweite Säurebad sind denkbar, jedoch unterscheiden die sich von den Säuren des ersten Säurebads.

[0031] Beispielsweise nach einer, bspw. nach jeder, Behandlung mit Säure erfolgt eine Wässerung und/oder Trocknung.

[0032] Die einzelnen Behandlungsschritte, bei dem das Bauteil mit dem Salzbad oder den verschiedenen Säuren in Kontakt kommt, sowie das Wässern und Trocknen können jeweils für sich mehrfach wiederholt werden.

[0033] Figur 3 zeigt eine Vorrichtung 22, mit dem das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann.

Die Vorrichtung 22 besteht aus einem Behälter 19, in dem ein flüssiges Salz bzw. Salzgemisch oder eine Säure vorhanden ist.

In diese Flüssigkeit wird das Bauteil 1 eingetaucht.

Das Verfahren kann verkürzt bzw. verbessert werden, wenn eine Ultraschallsonde 16 in dem Bad 13 vorhanden ist und betrieben wird.

[0034] Figur 4 zeigt ein Bauteil 1, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt worden ist.

Das Bauteil 1 weist keine korrodierten Bereiche mehr auf.

[0035] Im Folgenden sind beispielhafte Behandlungsabfolgen aufgelistet:

1. Strömungsschleifen
2. Salzbad oder Salzgemischbad für 1,0 Stunde,
3. Phosphorsäurebad für 1,0 Stunde,
4. Sandstrahlen
5. Salzsäurebad für 1,5 Stunden,
6. Wässerung und/oder Trocknung
7. Salzsäurebad für 1,5 Stunden,
8. Ultraschallreinigung mit Komplexbildner

1. Sandstrahlen
2. Salzbad für 1,0 Stunde,
3. Phosphorsäurebad für 1,0 Stunde,
4. Strömungsschleifen
5. Salzsäurebad für 2,0 Stunden,
6. Wässerung und/oder Trocknung
7. Salzsäurebad für 2,0 Stunden,
8. Ultraschallreinigung mit Komplexbildner

1. Sandstrahlen
2. Salzbad für 1,0 Stunde,
3. Phosphorsäurebad für 1,0 Stunde,
4. Strömungsschleifen
5. Ultraschallreinigung mit Komplexbildner
6. Salzsäurebad für 2,0 Stunden,
9. Wässerung und/oder Trocknung
7. Salzsäurebad für 2,0 Stunden

1. Salzbad für 1,0 Stunde,
2. Phosphorsäurebad für 1,0 Stunde,

1. Salzbad
2. Phosphorsäurebad
3. Wässerung
4. Phosphorsäurebad

1. Sandstrahlen
2. Salzbad für 1,0 Stunde,
3. Phosphor/Salpetersäurebad für 1,0 Stunde

1. Sandstrahlen
2. Salzbad für 1,0 Stunde,
3. Phosphor/Salpetersäurebad für 1,0 Stunde
4. Salzsäurebad

1. Sandstrahlen
2. Salzbad für 1,0 Stunde,
3. Phosphorsäurebad für 1,0 Stunde
4. Salzsäurebad

1. Sandstrahlen
2. Salzbad für 1,0 Stunde,
3. Salpetersäurebad für 1,0 Stunde
4. Salzsäurebad

[0036] Das Strömungsschleifen (siehe dazu DE 199 02 422A1) eignet sich besonders für Bauteile 1, insbesondere für Schaufeln von Turbinen, mit Innenräumen, bei denen degradierte Bereiche im Innenraum vorhanden sind.

[0037] Außenbereiche werden vorzugsweise sandgestrahlt, wobei dort bspw. Korund verwendet wird.

[0038] Dabei muss insbesondere der maximale Strahlendruck und die Partikelgröße des Strahlguts eingestellt werden, um das Substrat nicht zu beschädigen.

[0039] Für das Salzbad wird vorzugsweise ein Salz der Firma Degussa verwendet, das mit dem Handelsnamen DUFERRIT RS DGS vertrieben wird.

Oxide des Bauteils, die dem Salzbad ausgesetzt werden, transformieren sich in oxidreichere Verbindungen, die besser säurelöslich sind.

[0040] Die Ausdehnungskoeffizienten von Oxiden und Metallen sind i. a. unterschiedlich. Durch die Umsetzung der Bauteile 1 von einem warmen Salzbad in ein Abschreckwasserbad wird ein Thermoschock verursacht, der Risse in dem zu entfernenden Bereich (7,11) erzeugt und diesen mechanisch schwächt bspw. durch Vergrößerung der Angriffsflächen für Salz und/oder Säure.

Dieser Thermoschock wird als zusätzliche Wirkung bei der Reinigung eingesetzt.

Bei der Abschreckbehandlung ist darauf zu achten, dass ein gewisser Temperaturgradient im Bauteil nicht überschritten wird, damit keine Risse im Substrat oder Bauteil erzeugt werden.

[0041] Als Komplexbildner wird Diammonium EDTA verwendet. Der Komplexbildner kann Metalle binden, wodurch diese entfernt werden. Die Behandlung mit dem Komplexbildner kann zwischen, vor oder nach den

einzelnen Salz- und Säurebehandlungen erfolgen. Auch hier kann ebenso eine Ultraschallsonde 16 in dem Bad 13 mit dem Komplexbildner benutzt werden, um das Verfahren zu beschleunigen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen eines Schichtbereichs (7,10) eines Bauteils (1), bei dem Säure verwendet wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bauteil (1) zuerst in zumindest einem Salzbad (13) behandelt wird, und dann in einem weiteren Verfahrensschritt zumindest einmal mit zumindest einer ersten Säure oder zumindest einem ersten Säuregemisch behandelt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** für das Salzbad (13) Natriumhydroxid (NaOH) und/oder Kaliumhydroxid (KOH) verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** für das Salzbad (13) Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid in einem Mischungsverhältnis von 1 zu 1 (vol%) verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Säure für das zumindest erste Säurebad (13) Salpetersäure (HNO_3) oder Schwefelsäure (H_2SO_4) oder eine Mischung daraus verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwei verschiedene Säurebäder (13) verwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Säure für das zweite Säurebad (13) Salzsäure (HCl) verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** zuerst Salpetersäure (HNO_3) oder Schwefelsäure (H_2SO_4) oder eine Mischung daraus, und dann Salzsäure (HCl) verwendet wird.

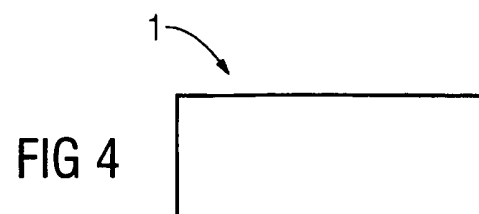
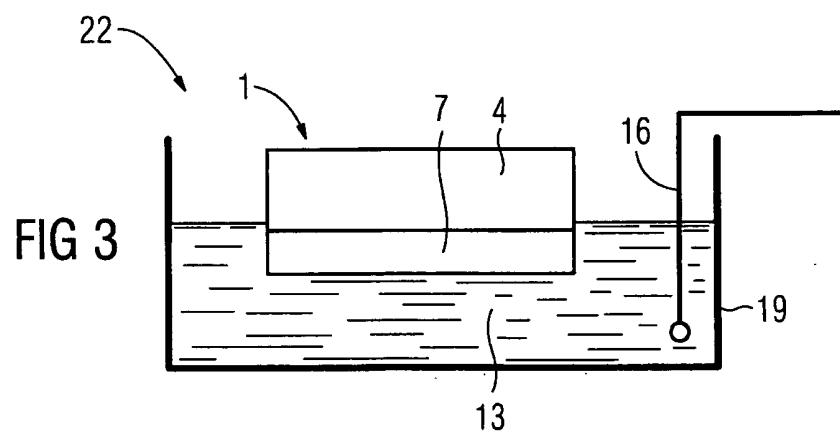
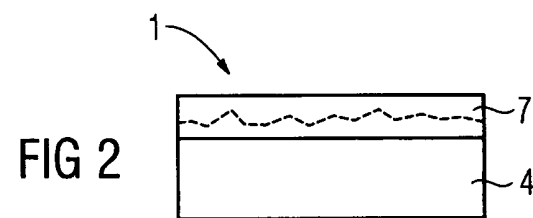
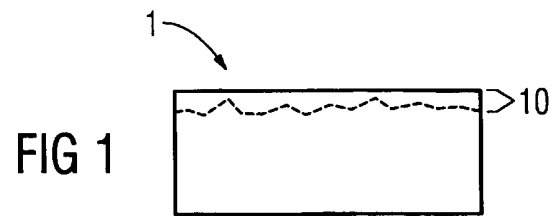
8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bauteil (1) in einem Zwischen- oder Endschrift mit einem Komplexbildner behandelt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 8,
dadurch gekennzeichnet, dass
eine Ultraschallsonde (16) in dem Bad (13) verwendet wird, um das Verfahren zu beschleunigen. 5
10. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
vor der Behandlung des Bauteils (1) im Salzbad (13) und/oder
nach der Behandlung im Salzbad (13) und/oder 10
nach der ersten Säurebehandlung und/oder
nach einer weiteren Säurebehandlung
das Bauteil (1) mit dem zu entfernenden Schichtbereich (7,10) sandgestrahlt wird oder
ein Strömungsschleifen mit dem Bauteil (1) durchgeführt wird. 15
11. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
dem Salzbad zumindest ein Sauerstofflieferant hinzugefügt wird. 20
12. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet, dass
der zumindest eine Sauerstofflieferant ein Oxid ist. 25
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12,
dadurch gekennzeichnet, dass
der zumindest eine Sauerstofflieferant ein Metalloxyd ist. 30
14. Verfahren nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Metalloxyd Natriumoxyd (NaO_2) ist. 35
15. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
in zumindest einem Zwischenschritt eine Wässerung und/oder Trocknung des Bauteils (1) durchgeführt wird. 40

45

50

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 02 3394

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 2002/074017 A1 (SCHILBE JOHN E ET AL) 20. Juni 2002 (2002-06-20) * Absätze [0015], [0017], [0023] - [0027]; Ansprüche; Abbildungen *	1-15	C23G1/32 C23F1/44 F01D5/00
X	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 198642 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M14, AN 1986-274660 XP002228489 & JP 61 199085 A (MIYATA KOGYO KK), 3. September 1986 (1986-09-03) * Zusammenfassung *	1,2,6	
X	--- US 2 710 271 A (BUCKE FERNSLER EDWARD ET AL) 7. Juni 1955 (1955-06-07) * Beispiele *	1,4,5	
D,A	--- US 5 944 909 A (KAUFFMAN JERALD M ET AL) 31. August 1999 (1999-08-31) * Spalte 4, Zeile 10-22; Ansprüche *	1-15	
A	--- EP 1 213 370 A (GEN ELECTRIC) 12. Juni 2002 (2002-06-12) * Ansprüche; Beispiele *	1-15	C23G C23F F01D
A	--- US 6 132 520 A (SCHILBE JOHN E ET AL) 17. Oktober 2000 (2000-10-17) * Spalte 1, Zeile 26 - Zeile 31; Ansprüche *	1-15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abchlußdatum der Recherche 27. Januar 2003	Prüfer Mauger, J
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : michtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 (03.02) (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 02 3394

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-01-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2002074017 A1	20-06-2002	DE 10160107 A1	24-10-2002
		FR 2818171 A1	21-06-2002
		JP 2002295267 A	09-10-2002
JP 61199085 A	03-09-1986	KEINE	
US 2710271 A	07-06-1955	GB 713909 A	18-08-1954
US 5944909 A	31-08-1999	KEINE	
EP 1213370 A	12-06-2002	US 2002103093 A1	01-08-2002
		BR 0105903 A	13-08-2002
		EP 1213370 A2	12-06-2002
US 6132520 A	17-10-2000	EP 1107867 A1	20-06-2001
		JP 2002521568 T	16-07-2002
		WO 0006380 A1	10-02-2000

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82